

HYDROTALSIT Zn-Al-EDTA SEBAGAI ADSORBEN UNTUK POLUTAN ION Pb(II) DI LINGKUNGAN

(Zn-Al-EDTA Hydrotalcite as Adsorbent for Pb(II) Ion Pollutant in The Environment)

Roto Roto*, Dahlia Rosma Indah dan Agus Kuncaka

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada,
Sekip Utara Yogyakarta 55281 Indonesia.

*Penulis korespondensi. No Tel: 0274-545188; Email: roto05@ugm.ac.id.

Diterima: 10 Februari 2015

Disetujui: 7 April 2015

Abstrak

Polusi ion Pb(II) di dalam lingkungan perairan cenderung naik seiring peningkatan jumlah industri *smelter* dan daur ulang aki bekas. Penelitian ini bertujuan untuk menguji kemampuan hidrotalsit Zn-Al-EDTA sebagai adsorben ion Pb(II) dalam air secara mendalam. Hidrotalsit Zn-Al-NO₃ disintesis dengan metode kopresipitasi dan hidrotermal pada temperatur 100 °C selama 15 jam. Hidrotalsit Zn-Al-EDTA diperoleh dengan penukaran ion. Keasaman larutan, kinetika dan kapasitas adsorpsi diteliti. Hidrotalsit Zn-Al-EDTA memiliki d_{003} sebesar 14,52 Å sementara Zn-Al-NO₃ sebesar 8,90 Å. Spektra FTIR menunjukkan keberadaan serapan gugus C=O pada bilangan gelombang 1684,77 cm⁻¹. Kondisi optimum adsorpsi ion Pb(II) terjadi pada pH 4, waktu kontak 60 menit dan kapasitas adsorpsi diperoleh 2,07 mg/g pada konsentrasi awal 10 mg/L dengan berat adsorben 0,100 g. Adsorpsi ion Pb(II) oleh hidrotalsit Zn-Al-EDTA mengikuti reaksi pseudo orde dua dengan tetapan laju adsorpsi sebesar 8,90 g mmol⁻¹min⁻¹. Adsorpsi ion Pb(II) oleh Zn-Al-EDTA terjadi karena pembentukan khelat Pb-EDTA di dalam struktur hidrotalsit. Hasil ini diharapkan mampu memberikan kontribusi yang lebih luas di dalam pengendalian konsentrasi Pb(II) di lingkungan.

Kata kunci: adsorben, lingkungan, timbal, polutan, hydrotalcite, logam berat

Abstract

Polution by Pb(II) ion in the water environment tends to increase due the increase in the number of lead smelter and lead acid battery recycling industries. This work aims at studying in details the ability of Zn-Al-EDTA hydrotalcite as adsorbent for Pb(II) ion in the environment. The Zn-Al-NO₃ hydrotalcite was synthesized first by coprecipitation method followed by hydrothermal treatment at 100 °C for 15 h. The Zn-Al-EDTA hydrotalcite was later obtained by ion exchange process. The solution pH, kinetics and adsorption capacity were studied. The XRD data showed that Zn-Al-EDTA and Zn-Al-NO₃ hydrotalcites have d_{003} of 14.52 Å and 8.90 Å, respectively. The FTIR spectra suggested that C=O group was observed with absorption band at 1684.77 cm⁻¹. The optimum condition for adsorption of Pb(II) ion by Zn-Al-EDTA hydrotalcite was obtained at pH 4, contact time of 60 minutes and adsorption capacity of 2.07 mg/g at initial concentration of 10 mg/L for each 0.100 g of adsorbent. The Pb(II) ion adsorption by Zn-Al-EDTA follows pseudo second order of reaction with reaction rate constant of 8.90 g mmol⁻¹min⁻¹. The increase in adsorption of Pb(II) ion by hydrotalcite Zn-Al-EDTA is believed to be due to the formation of chelate complex between Pb(II) and EDTA in the interlayer space of hydrotalcite Zn-Al-EDTA. This finding is expected to find broad applications for controlling Pb(II) in the environment.

Keywords: adsorbent, environment, lead, pollutant, hydrotalcite, heavy metal

PENDAHULUAN

Polusi timbal (Pb) di perairan terus meningkat seiring dengan pertumbuhan jumlah industri pengecoran logam (*smelter*) dan proses daur ulang aki bekas. Logam tersebut bersifat toksik terhadap manusia, yang bisa masuk ke dalam tubuh melalui makanan, minuman, inhalasi udara, debu yang tercemar Pb, kontak lewat kulit dan mata. Pb yang paling banyak berasal dari limbah metalurgi. Logam ini juga berasal dari proses korosi material logam yang mengandung timbal. Unsur Pb kebanyakan membentuk oksida logam dan senyawa

kompleks ligan organik sebagai *Tetra Ethyl Lead* (TEL) (Widowati dkk., 2008).

Berbagai metode banyak dikembangkan untuk memisahkan Pb dari air limbah, antara lain melalui metode sedimentasi, flokulasi, penukar ion, oksidasi-reduksi, filtrasi, dan adsorpsi. Sejauh ini, adsorpsi dipandang sebagai cara yang paling efektif dan telah digunakan secara luas dalam mengurangi polutan Pb. Beberapa adsorben yang telah digunakan dalam meminimalkan polutan Pb di perairan misalnya zeolit, bentonit, asam humat, karbon aktif, dan tanah diatome. Metode adsorpsi umumnya terjadi karena interaksi antara logam

dengan gugus fungsional yang ada pada permukaan adsorben melalui pembentukan senyawa atau ion kompleks dan biasanya terjadi pada permukaan padatan yang kaya akan gugus fungsional seperti -OH, -NH, -SH, dan -COOH (Stumm dan Morgan, 1996).

Hidrotalsit, yang dikenal pula sebagai lempung anionik, mempunyai rumus umum $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x (OH)_2]^{x+} [A^{m-}]_{x/m} \cdot nH_2O$ di mana M^{II} dan M^{III} merupakan kation divalen dan trivalen. A^{m-} adalah anion penyeimbang muatan yang berada di ruang antarlapis yang dapat dipertukarkan. Anion penyeimbang muatan bisa berupa anion organik atau anorganik (Cavani, 1991). Hidrotalsit dapat disintesis dalam skala besar di laboratorium melalui metode kopresipitasi. Hidrotalsit telah dipelajari secara luas sebagai penukar anion, katalis, elektrokatalis, dan sebagai adsorben (Rives, 2001). Potensial aplikasi hidrotalsit yang luas menyebabkan senyawa ini banyak diteliti akhir-akhir ini.

Penelitian mengenai hidrotalsit sebagai adsorben telah banyak dilakukan. Park dkk. (2006) menggunakan hidrotalsit Mg-Al-CO₃ untuk menyerap ion Cu(II) dan Pb(II) dalam larutan. Violante dkk. (2009) menggunakan Mg-Al-Cl hidrotalsit untuk adsorpsi ion arsenat. Kemampuan hidrotalsit dengan anion penyeimbang nitrat belum optimal dalam menyerap kation logam berat. Senyawa hidrotalsit perlu dimodifikasi dalam rangka meningkatkan adsorpsi ion logam berat.

Pérez dkk. (2006) berhasil mensintesis hidrotalsit Zn-Al-NO₃ dan dikonversi menjadi turunannya melalui penukaran ion. Kajian tersebut melaporkan adsorpsi dari ion Cu(II) yang menggunakan hidrotalsit tersebut namun belum mempelajari secara rinci kinetika, karakterisasi adsorben pasca adsorpsi dan kemungkinan desorpsinya. Penggantian anion yang memiliki afinitas yang rendah terhadap kation polutan dengan anion yang memiliki afinitas yang tinggi maka jumlah kation polutan yang dapat teradsorpsi akan menjadi lebih banyak. Pada penelitian ini, hidrotalsit Zn-Al-EDTA disintesis dengan metode kopresipitasi dan penukaran ion. Hidrotalsit Zn-Al-EDTA diperkirakan dapat mengadsorpsi ion Pb(II) lebih tinggi daripada Zn-Al-NO₃.

Secara khusus penelitian akan mempelajari kemampuan adsorpsi ion Pb(II) dari Zn-Al-EDTA, karakterisasi padatan pasca adsorpsi menggunakan difraktometer sinar-X (XRD) dan spektrofotometer infra merah (FTIR). Kemungkinan desorpsi ion Pb(II) setelah adsorpsi akan menjadi fokus selanjutnya. Lebih lanjut, penelitian ini diharapkan dapat memberikan pengetahuan lebih mendalam mengenai kemampuan hidrotalsit Zn-Al-EDTA dalam remediasi lingkungan yang tercemar kation

logam berat beracun seperti Pb(II), Cr(III), Cr(VI), Hg(I), Hg(II), Cd(II) dan lain-lain.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Senyawa-senyawa seng nitrat (Zn(NO₃)₂·4H₂O), aluminium nitrat (Al(NO₃)₃·9H₂O), natrium hidroksida (NaOH), asam nitrat (HNO₃), larutan standar Pb(II) (Tritisol), natrium etilen diamin tetra asetat (Na₂EDTA) berasal dari Merck. Gas nitrogen disediakan oleh PT. Samator. Peralatan penunjang sintesis terdiri dari oven, sentrifus, neraca analitik, kertas saring Whatman No.42 diameter 90 mm, pengaduk magnetik, corong Buchner, serta peralatan gelas. Instrumentasi utama yang digunakan untuk analisis produk terdiri dari spektrometer serapan atom (Perkin Elmer 3110), difraktometer sinar-X (Shimadzu XRD-600) dan spektrofotometer *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) (Shimadzu FTIR 820 IPC).

Prosedur

Sintesis dan karakterisasi hidrotalsit Zn-Al-NO₃ dan Zn-Al-EDTA

Dua buah beker yang berisi masing-masing 7,84 g Zn(NO₃)₂·4H₂O dan 3,75 g Al(NO₃)₃·9H₂O ditambah akuades sampai total volume 100 mL dan diaduk sampai semua padatan larut. Kedua larutan dicampur sehingga diperoleh larutan homogen. Larutan campuran ini memiliki rasio mol Zn/Al=3/1. Larutan diaduk menggunakan pengaduk magnetik selama 30 menit dan secara tetes demi tetes ditambahkan 100 mL larutan NaOH 0,50 M sampai habis. Pengadukan dilanjutkan selama 2 jam sambil tetap dialiri gas nitrogen. pH campuran dipertahankan menjadi 8 dengan larutan NaOH. Campuran dipanaskan dalam botol PTFE tertutup rapat pada suhu 100 °C selama 15 jam. Padatan disentrifus selama 15 menit pada 2500 rpm dan pada tahap akhir dicuci dengan akuabides. Padatan dikeringkan dalam oven pada temperatur 80 °C selama 20 jam. Produk hidrotalsit Zn-Al-NO₃ ini dianalisis menggunakan XRD dan FTIR.

Sebanyak 6,0 g hidrotalsit Zn-Al-NO₃ hasil sintesis dimasukkan ke dalam labu gelas yang telah berisi akuabides 150 mL. Gas nitrogen dialirkan ke dalam campuran menggunakan pipa gelas selama 30 menit. Sebanyak 0,015 mol Na₂EDTA (5,58 g) ditambahkan ke dalam campuran dan campuran terus diaduk menggunakan pengaduk magnetik dan dialiri gas nitrogen selama 2 jam. Campuran kemudian dimasukkan ke dalam bejana PTFE tertutup rapat dan dipanaskan pada temperatur 100 °C selama 12 jam. Padatan disentrifus pada 2500 rpm selama 15 menit dan pencucian dilakukan

menggunakan akuabides. Padatan yang diperoleh dikeringkan dengan oven pada temperatur 80 °C selama 20 jam. Produk hidrotalsit Zn-Al-EDTA dianalisis dengan XRD dan FTIR.

Penentuan kapasitas adsorpsi dan kinetika adsorpsi

Sebanyak 0,100 g hidrotalsit Zn-Al masing-masing dimasukkan ke dalam lima buah Erlenmeyer ukuran 100 mL yang sebelumnya telah diisi dengan 30,0 mL larutan Pb(II) 10 ppm. pH larutan diatur menjadi 2, 3, 4, 5, dan 6 dengan larutan penyangga. Campuran diaduk dengan pengaduk magnetik selama 60 menit. Campuran disaring dengan kertas saring dan filtrat dianalisis kadar logamnya dengan menggunakan AAS.

Enam buah erlenmeyer ukuran 100 mL disiapkan dan diisi masing-masing dengan 0,100 g hidrotalsit Zn-Al. Ke dalam tiap erlenmeyer ditambah 30,0 mL larutan Pb(II) dengan konsentrasi 2, 4, 6, 8, 10, dan 12 ppm. pH larutan diatur menjadi 4,0. Campuran diaduk dengan pengaduk magnetik selama 60 menit. Campuran disaring dan filtrat dianalisis menggunakan AAS untuk menentukan konsentrasi larutan Pb(II).

Sebanyak 0,100 g hidrotalsit Zn-Al masing-masing dimasukkan ke dalam enam buah erlenmeyer ukuran 100 mL yang telah diisi masing-masing 30 mL larutan Pb(II) 10 ppm. Campuran diaduk dengan pengaduk magnetik dengan variasi waktu pengadukan selama 15, 30, 45, 60, 75, dan 90 menit. Pada tiap waktu pengadukan, campuran disaring dan filtrat dianalisis konsentrasi Pb(II)-nya menggunakan AAS.

Desorpsi ion Pb(II) dan analisis struktur adsorben

Lima buah erlenmeyer ukuran 100 mL masing-masing diisi dengan 0,100 g hidrotalsit Zn-Al-EDTA yang telah jenuh mengadsorpsi Pb(II). Setiap Erlenmeyer ditambah 30 mL larutan asam nitrat 0,10 M. Campuran diaduk dengan pengaduk magnetik dengan variasi waktu masing-masing 15, 30, 45, 60, 75, dan 90 menit. Campuran disaring dan filtrat dianalisis konsentrasi Pb(II)-nya menggunakan AAS.

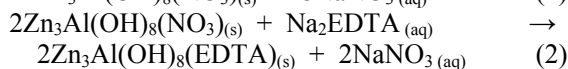
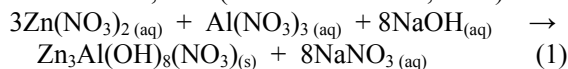
Ke dalam erlenmeyer ukuran 100 mL dimasukkan hidrotalsit Zn-Al-EDTA atau Zn-Al-NO₃ dan ditambahkan 30 mL larutan ion Pb(II) konsentrasi optimum pada pH optimum. Larutan diaduk dengan pengaduk magnetik selama waktu kontak optimum. Campuran disaring dan padatan dikeringkan pada suhu 80 °C selanjutnya dikarakterisasi menggunakan XRD dan spektrofotometer FTIR.

Ke dalam erlenmeyer ukuran 100 mL dimasukkan hidrotalsit Zn-Al-EDTA yang telah

mengadsorpsi Pb(II) dan ditambahkan 30 mL asam nitrat 0,1 M. Campuran diaduk dengan pengaduk magnetik pada waktu pengadukan yang telah ditetapkan. Campuran disaring dan padatan dikeringkan pada suhu 80 °C selanjutnya dikarakterisasi menggunakan XRD dan spektrofotometer FTIR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

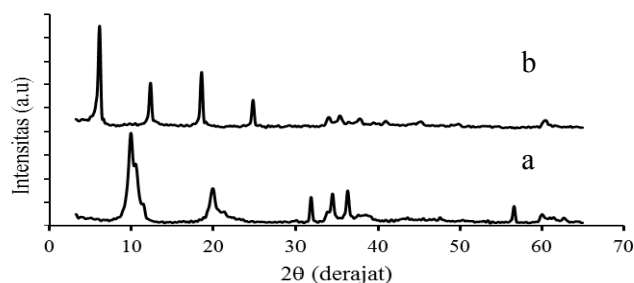
Sintesis hidrotalsit dilakukan menggunakan metode stoikiometri dengan rasio mol kation tertentu. Perbandingan mol Zn:Al yang digunakan dalam penelitian ini adalah 3:1. Reaksi pembentukan hidrotalsit secara umum ditunjukkan oleh reaksi (1) dan (2). Struktur kristal hidrotalsit ditentukan dengan XRD dan dilengkapi dengan FTIR. Hidrotalsit yang disintesis pada penelitian ini memiliki karakteristik yang ditunjukkan oleh jarak antar bidang kristal d_{003} , d_{006} , dan d_{009} berturut-turut sebesar 8,90 Å; 4,45 Å; dan 2,60 Å. Hidrotalsit Zn-Al-NO₃ memiliki d_{003} sekitar 8,90 Å (Rives, 2001) dan sekitar 8,80 Å (Ureña-Amate dkk, 2011).



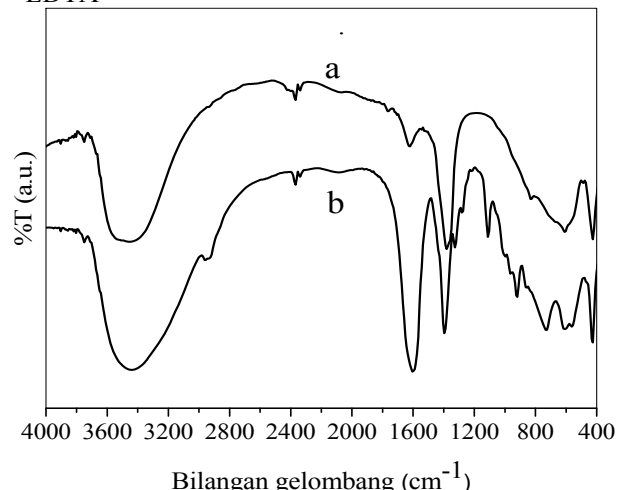
Spektra FTIR hidrotalsit Zn-Al memberikan serapan kuat dan tajam pada bilangan gelombang 1381,03 cm⁻¹ dan serapan lemah pada 609,51 cm⁻¹. Data ini sesuai dengan hasil penelitian sebelumnya (Ureña-Amate dkk, 2011). Vibrasi gugus hidroksi pada lapisan hidrotalsit dan air pada daerah antar lapisnya ditunjukkan pada bilangan gelombang 3456,44 cm⁻¹. Molekul air pada daerah antar lapis hidrotalsit menyebabkan keberadaan pita serapan pada bilangan gelombang 1620,21 cm⁻¹. Ikatan Zn-O-Al ditunjukkan dengan keberadaan pita serapan pada bilangan gelombang 424,34 cm⁻¹.

Struktur kimia hidrotalsit Zn-Al-NO₃ dirumuskan berdasarkan hasil analisis kation Zn dan Al menggunakan AAS dan H₂O secara gravimetri. Berdasarkan data analisis unsur, rumus kimia lengkap hidrotalsit Zn-Al-NO₃ adalah $\text{Zn}_{0,74}\text{Al}_{0,26}(\text{OH})_{1,74}(\text{NO}_3)_{0,26} \cdot 0,27\text{H}_2\text{O}$ yang dibulatkan menjadi $\text{Zn}_3\text{Al}(\text{OH})_8(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ dan ditulis Zn-Al-NO₃. Ini sesuai dengan rumus umum hidrotalsit $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{m-}_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ (Rives, 2001).

XRD polikristalin hidrotalsit Zn-Al-EDTA dan hidrotalsit Zn-Al-NO₃ ditunjukkan pada Gambar 1. Gambar tersebut membuktikan bahwa telah terjadi pergeseran d_{003} sebelum dan sesudah penukaran ion. Hidrotalsit Zn-Al-NO₃ memiliki nilai d_{003} = 8,90 Å sementara Zn-Al-EDTA 14,52 Å. Pergeseran nilai d_{003} ini disebabkan karena terjadinya penukaran ion nitrat oleh ion EDTA.



Gambar 1. XRD polikristalin hidrotalsit Zn-Al; (a) hidrotalsit Zn-Al-NO₃ dan (b) hidrotalsit Zn-Al-EDTA



Gambar 2. Spektra IR (a) hidrotalsit Zn-Al-NO₃ dan (b) hidrotalsit Zn-Al-EDTA.

Hidrotalsit Zn-Al-NO₃ telah dilaporkan memiliki nilai d_{003} sekitar 8,80 Å (Roto, 2005). Anion EDTA memiliki ukuran lebih besar dibandingkan dengan anion nitrat sehingga dapat menyebabkan kenaikan nilai d_{003} hidrotalsit. Pertukaran anion berdimensi kecil oleh anion yang lebih besar akan menyebabkan kenaikan nilai d_{003} ke arah yang lebih besar (Xie dkk, 2003).

Spektra IR hidrotalsit Zn-Al-EDTA ditunjukkan pada Gambar 2. Pada Zn-Al-NO₃ serapan untuk vibrasi gugus NO₃⁻ pada bilangan gelombang 1381,03 cm⁻¹ sudah tidak terlihat lagi serta munculnya serapan baru pada bilangan gelombang 1396,46 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi dari C-O, pada 1684,77 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi C=O, dan bilangan gelombang 2939,52 cm⁻¹ merupakan vibrasi C-H alkil. Spektra IR mengindikasikan bahwa anion nitrat pada antar

lapis hidrotalsit Zn-Al-NO₃ telah ditukar oleh anion EDTA.

Hasil optimasi pH larutan terhadap adsorpsi Pb(II) oleh hidrotalsit menunjukkan bahwa adsorpsi ion Pb(II) optimum terjadi pada pH 4. Pada penelitian lain, adsorpsi Cr(IV) oleh hidrotalsit Mg-Al juga terjadi secara optimal pada pH 3-4 (Xiao dkk, 2011). Adsorpsi ion Pb(II) lebih kecil pada pH rendah karena ion H⁺ ikut bersaing dengan Pb(II) untuk bereaksi dengan Zn-Al-EDTA. Hidrotalsit telah diketahui kurang stabil pada pH rendah (Roto, 2005; Rives, 2001). Proton dalam larutan akan berinteraksi lebih kuat dengan hidrotalsit daripada ion Pb(II). Pada pH di atas 4, adsorpsi ion Pb(II) mengalami penurunan kembali. Pada pH tinggi, endapan Pb(OH)₂ akan terbentuk karena harga Ksp Pb(OH)₂ telah terlampaui. Ksp Pb(OH)₂ pada suhu 25 °C adalah 3×10^{-16} sehingga secara teoritis Pb(II) akan mengendap sebagai Pb(OH)₂ pada pH sekitar 7,89.

Adsorpsi Pb(II) lebih besar pada waktu kontak yang lama. Adsorpsi Pb(II) semakin besar pada waktu reaksi yang lama sebab jumlah situs aktif yang tersedia pada permukaan belum jenuh. Pada hidrotalsit Zn-Al-EDTA, setelah 60 menit jumlah Pb(II) yang terserap tidak mengalami perubahan yang signifikan. Fakta ini menunjukkan bahwa reaksi telah mencapai kesetimbangan. Reaksi Pb(II) dengan hidrotalsit Zn-Al-NO₃ mencapai kesetimbangan setelah 75 menit.

Hasil pengamatan kinetika adsorpsi Pb(II) oleh hidrotalsit Zn-Al-NO₃ dan hidrotalsit Zn-Al-EDTA disajikan pada Tabel 1. Bila ditinjau dari harga koefisien korelasi diketahui bahwa kinetika adsorpsi kedua jenis hidrotalsit dalam menyerap ion Pb(II) mengikuti kinetika reaksi pseudo orde 2. Koefisien korelasi adsorpsi Pb(II) kedua jenis hidrotalsit sama besar yaitu 0,984. Fenomena yang sama telah dilaporkan oleh peneliti terdahulu menggunakan hidrotalsit Mg-Al (Doglin dkk, 2011).

Isoterm adsorpsi Pb(II) pada adsorben dipelajari dengan mereaksikan sejumlah adsorben dengan larutan yang mengandung Pb(II) dengan berbagai variasi konsentrasi. Semakin besar konsentrasi Pb(II) awal maka semakin banyak pula jumlah Pb(II) yang teradsorpsi pada adsorben. Dengan konsentrasi yang cukup besar maka ion

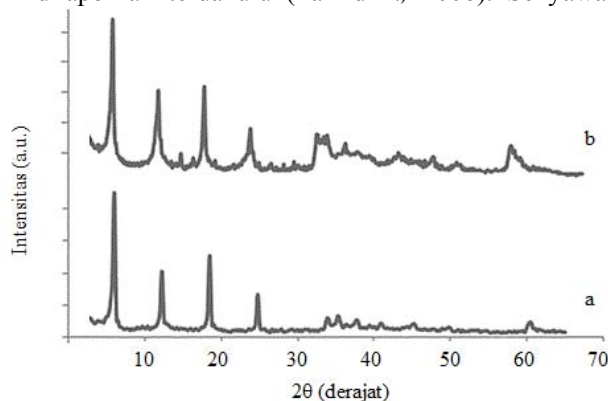
Tabel 1. Harga tetapan laju adsorpsi (k) dan koefisien korelasi (R²) dengan beberapa model kinetika reaksi adsorpsi ion Pb(II) oleh hidrotalsit Zn-Al-NO₃ dan Zn-Al-EDTA

Model kinetika	Zn-Al-NO ₃		Zn-Al-EDTA	
	Tetapan laju reaksi (k)	R ²	Tetapan laju reaksi (k)	R ²
Orde 1	$4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	0,838	$7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	0,694
Orde 2	$1,5 \times 10^{-1} \text{ M min}^{-1}$	0,845	$4,54 \times 10^{-1} \text{ M min}^{-1}$	0,645
Pseudo orde 1	$2,6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$	0,945	$1,5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$	0,952
Pseudo orde 2	$7,86 \text{ mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,984	$8,90 \text{ mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,984

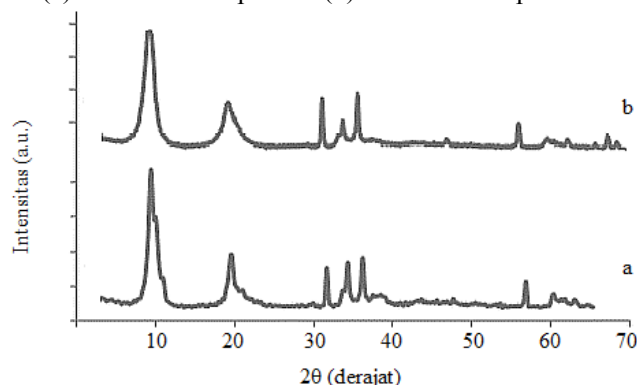
logam yang berinteraksi dengan adsorben akan semakin banyak. Namun pada konsentrasi awal lebih besar dari 10 ppm dan jumlah adsorben tetap 0,100 g peningkatan Pb(II) yang teradsorpsi tidak signifikan. Situs aktif dari adsorben diperkirakan telah jenuh berikatan dengan adsorbat sehingga penambahan adsorpsi Pb(II) tidak ditemukan secara signifikan meskipun konsentrasi awal Pb(II) dinaikkan.

Adsorben hidrotalsit Zn-Al-EDTA mempunyai kemampuan lebih tinggi dalam mengadsorpsi logam Pb(II) dengan kapasitas adsorpsi sebesar 2,07 mg/g daripada hidrotalsit Zn-Al-NO₃ sebesar 1,30 mg/g pada konsentrasi awal Pb(II) 10 ppm. Kapasitas adsorpsi Pb(II) yang baik memungkinkan Zn-Al-EDTA dapat digunakan dalam remediasi lingkungan yang tercemar Pb. EDTA merupakan ligan pengkhelat yang kuat. Kompleks antara ion Pb(II) dengan EDTA yang berada pada ruang antar lapis hidrotalsit Zn-Al-EDTA sangat mungkin terjadi.

Adsorpsi ion Pb(II) oleh hidrotalsit Zn-Al-NO₃ terjadi karena reaksinya dengan gugus hidroksi yang ada pada ruang antar lapis hidrotalsit tersebut. Pb(II) kemungkinan membentuk endapan dengan ion hidroksida melalui pertukaran ion seperti telah dilaporkan terdahulu (Park dkk., 2006). Senyawa



Gambar 3. XRD padatan hidrotalsit Zn-Al-EDTA, (a) sebelum adsorpsi dan (b) sesudah adsorpsi.



Gambar 4. Difraktogram padatan hidrotalsit Zn-Al-NO₃; (a) sebelum adsorpsi, (b) sesudah adsorpsi.

pyroaurite yang pada dasarnya mirip hidrotalsit Mg-Fe telah pula diteliti dalam adsorpsi Pb(II) (Seida dkk, 2001).

Setelah adsorpsi, nilai d_{003} mengalami kenaikan menjadi 14,62 Å dari sebelum adsorpsi sebesar 14,52 Å. Data ditunjukkan pada Gambar 3. Hal ini mengindikasikan bahwa ion Pb(II) berinteraksi dengan EDTA yang berada dalam ruang antar lapis hidrotalsit Zn-Al-EDTA. Pembentukan kompleks Pb-EDTA tersebut menyebabkan d_{003} mengalami kenaikan.

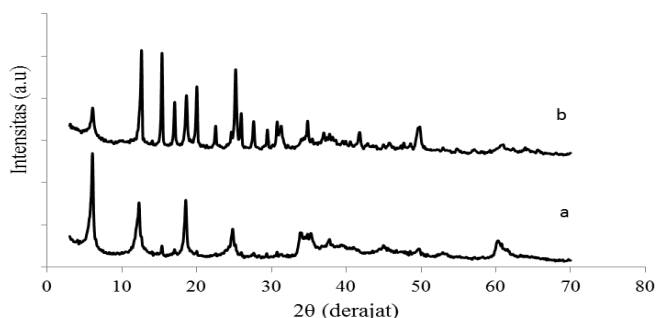
Gambar 4 memberikan gambaran bahwa ion Pb(II) telah teradsorpsi di dalam ruang antar lapis hidrotalsit Zn-Al-NO₃ karena nilai d_{003} mengalami penurunan dari 8,90 Å menjadi 8,79 Å. Penurunan nilai basal spacing kemungkinan disebabkan oleh ikatan antara ion nitrat dengan Pb(II) yang menyebabkan penurunan jarak antar lapis. Ion Pb(II) juga kemungkinan membentuk senyawa hidroksida dengan gugus hidroksi pada ruang antar lapis hidrotalsit.

Data spektra IR menampilkan serapan baru pada bilangan gelombang 362,62 cm⁻¹ pada hidrotalsit Zn-Al-EDTA dan hidrotalsit Zn-Al-NO₃. Serapan tersebut kemungkinan besar berasal dari serapan karakteristik ikatan Pb-O. Serapan karakteristik untuk vibrasi ikatan metal oksida (M-O) pada hidrotalsit berada pada kisaran 500-300 cm⁻¹ (Rives, 2001)

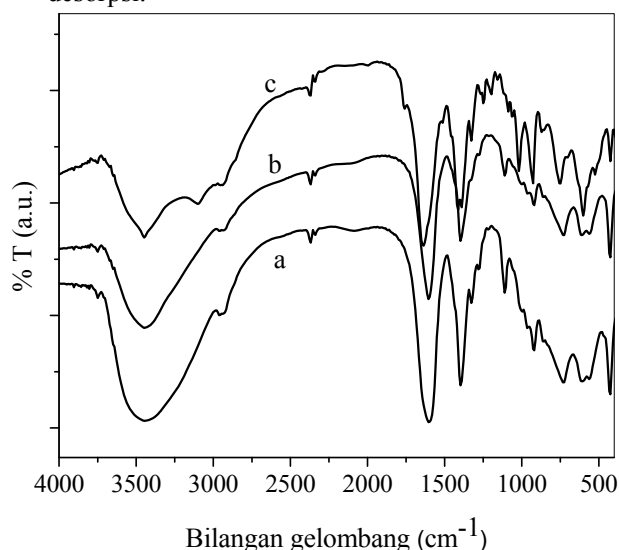
Kation yang diperlukan untuk mendesorpsi Pb(II) dalam hidrotalsit adalah H⁺ yang berasal dari ionisasi asam nitrat. Asam nitrat merupakan asam kuat yang mudah melepaskan ion H⁺. Ion ini diyakini dapat menggantikan posisi ion Pb(II) yang telah teradsorpsi pada adsorben. Oleh sebab itu, asam nitrat digunakan pada proses desorpsi Pb(II) yang telah teradsorpsi. Desorpsi ion Pb(II) dalam ruang antarlapis Zn-Al-EDTA dengan HNO₃ diperkirakan terjadi melalui penukaran ion. Proton yang berasal dari HNO₃ menggantikan ion Pb(II) pada adsorben.

Desorpsi mengalami kenaikan yang cukup besar dari menit 0-60. Puncaknya, pada menit ke-60 jumlah ion Pb(II) yang terdesorpsi mencapai 89,23%. Setelah 60 menit desorpsi tidak bertambah secara signifikan. Sulitnya desorpsi Pb(II) menunjukkan bahwa EDTA tetap mampu membentuk khelat dengan Pb(II) di dalam struktur hidrotalsit Zn-Al-EDTA. XRD padatan kristalin hidrotalsit Zn-Al-EDTA ditunjukkan oleh Gambar 5. Puncak d_{003} Zn-Al-EDTA setelah desorpsi masih tampak jelas, meskipun intensitasnya menurun. Muncul puncak-puncak baru yang berbeda dari Zn-Al-EDTA sebelum adsorpsi.

Padatan hidrotalsit Zn-Al-EDTA pasca desorpsi juga dianalisis dengan spektrofotometri IR



Gambar 5. Difraktogram padatan hidrotalsit Zn-Al-EDTA; (a) sebelum desorpsi dan (b) sesudah desorpsi.



Gambar 6. Spektra IR hidrotalsit Zn-Al-EDTA; (a) Zn-Al-EDTA awal, (b) setelah adsorpsi dan (c) setelah desorpsi.

untuk mengetahui gugus fungsional yang terkandung di dalamnya. Spektra yang diperoleh selanjutnya dibandingkan dengan spektra saat sintesis. Dari Gambar 6 terlihat bahwa hidrotalsit Zn-Al-EDTA hasil desorpsi mempunyai spektra yang berbeda dengan spektra hasil sintesis. Banyak muncul puncak-puncak baru walaupun puncak-puncak karakteristik untuk hidrotalsit Zn-Al masih ada.

Spektra IR dan XRD hasil desorpsi menjadi indikasi bahwa terjadi kerusakan pada struktur hidrotalsit Zn-Al-EDTA setelah desorpsi menggunakan asam nitrat sehingga hidrotalsit Zn-Al-EDTA tidak dapat untuk *reuse* atau pemakaian kembali sebagai adsorben. Desorpsi menggunakan asam nitrat menyebabkan kerusakan pada struktur hidrotalsit karena asam nitrat merupakan asam kuat sementara hydrotalcite tidak tahan terhadap asam yang kuat.

Ikatan antara Pb(II) dan EDTA yang kuat dalam ruang antar lapis akan menguntungkan dalam remediasi limbah Pb(II) sebab sekali ion

tersebut teradsorpsi akan sulit untuk dilepaskan kembali ke lingkungan. Limbah yang mengandung ion Pb(II) bisa diimobilisasi dengan adsorpsi menggunakan hidrotalsit yang mengandung EDTA. Padatan yang mengandung Pb(II) ini kemudian dipisahkan dan dilarutkan kembali dengan asam kuat untuk proses kimia atau fisika lebih lanjut. Pemisahan logam Pb bisa dilakukan dengan elektrolisis atau metode fisika lainnya.

KESIMPULAN

Sintesis hidrotalsit Zn-Al-EDTA dapat dilakukan dengan penukaran ion. Pada XRD, nilai jarak antar bidang kristal hidrotalsit mengalami kenaikan yang signifikan, yang membuktikan bahwa EDTA telah menukar ion nitrat. Hidrotalsit Zn-Al-EDTA mampu mengadsorpsi ion Pb(II) lebih baik dibandingkan dengan Zn-Al-NO₃. Data XRD menunjukkan bahwa setelah mengadsorpsi ion Pb(II) hidrotalsit Zn-Al-EDTA tidak mengalami perubahan struktur kristal. Hidrotalsit Zn-Al-EDTA diharapkan mampu memberikan solusi untuk mengatasi pencemaran ion Pb(II) di dalam lingkungan perairan. Ion Pb(II) yang telah terserap oleh hidrotalsit Zn-Al-EDTA terbukti sulit untuk didesorpsi. Fenomena ini justru menguntungkan untuk immobilisasi polutan Pb(II) sehingga tidak akan lepas kembali ke lingkungan.

DAFTAR PUSTAKA

- Cavani, F., Trifirò, F., dan Vaccari, A., 1991. Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. *Catal. Today*, 11(2):173-301.
- Doglin, Z., Sheng, G., Hu, J., Chen, C., dan Wang, X., 2011. The Adsorption of Pb(II) on Mg₂Al Layered Double Hydroxide. *Chem. Eng. J.*, 171:167-174.
- Park, M., Choi, C.L., Seo, Y.J., Yeo, S.K., Choi J., Komarneni, S. dan Lee, J.H., 2007. Reactions of Cu²⁺ and Pb²⁺ with Mg/Al Layered Double Hydroxide. *Applied Clay Science*, 37(1-2):143-148.
- Pérez, M.R., Pavlovic, I., Barriga, C., Cornejo, J., Hermosin, M.C., dan Ulibarri, M.A., 2006. Uptake of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ on Zn-Al Layered Double Hydroxide Intercalated with EDTA. *Applied Clay Sci.*, 32:245-251.
- Rives, V., 2001. *Study of Layered Double Hydroxides by Thermal Methods. In Layered Double Hydroxides: Present and Future.* Rives, V., Ed., Nova Science Publishers Inc., New York.

- Roto, R., 2005. *Electron and Ion Transport in Redox Active Transition Metal Layer Double Hydroxide*. Ph.D. Thesis, University of New Brunswick, New Brunswick.
- Seida, Y., Nakano, Y. dan Nakamura, Y., 2001. Rapid Removal of Dilute Lead from Water by Pyroaurite-Like Compound, *Water Research*, 35:2341–2346.
- Stumm, W. dan Morgan, J.J., 1996. *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1022.
- Ureña-Amate, M.D., Boutarouch, N.D., Socias-Viciano, M.M. dan González-Pradas, E., 2011. Controlled Release of Nitrate from Hydrotalcite Modified Formulations, *Applied Clay Science*, 52(4):368-373.
- Violante, A., Pucci, M., Cozzolino, V., Zhu, J. dan Pigna, M., 2009. Sorption/Desorption of Arsenate on/from Mg–Al Layered Double Hydroxides: Influence of Phosphate, *J. Colloid Interface Sci.*, 333(1):63-70.
- Widowati, W., Sastiono, A., dan Jusuf, R., 2008. *Efek Toksik Logam-Pencegahan dan Penanggulangan Pencemaran*. Andi Publisher, Yogyakarta.
- Xiao, L., Ma, W., Han, M. dan Cheng, Z., 2011. The Influence of Ferric Iron in Calcined Nano-Mg/Al Hydrotalcite on Adsorption of Cr (VI) from Aqueous Solution, *Journal of Hazardous Materials*, 186(1):690-698.
- Xie, X., An, X., Wang, X. dan Wang, Z., 2003. Preparation, Characterization and Application of ZnAlLa-Hydrotalcite-Like Compounds, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 12:259-263.